

KARAKTERISTIK LIPID BIOMARKER (N-ALKANA, ASAM LEMAK, STEROL, N-ALKANOL, DAN ISOPRENOID) PADA SEDIMEN ESTUARI MUARA ANGKE-TELUK JAKARTA DAN CILINTANG-UJUNG KULON***CHARACTERISTICS OF LIPID BIOMARKERS (N-ALKANES, FATTY ACIDS, STEROLS, N-ALKANOLS AND ISOPRENOID) IN ESTUARINE SEDIMENTS OF MUARA ANGKE JAKARTA BAY AND CILINTANG-UJUNG KULON*****Mohammad Agung Nugraha¹, Tri Prartono^{1*}, dan Harpasis Slamet Sanusi¹**¹Departemen Ilmu dan Teknologi Kelautan, Fakultas Perikanan dan Ilmu Kelautan, Institut Pertanian Bogor, Bogor*Email: tripr@ipb.ac.id**ABSTRACT**

Lipid biomarkers as specific organic compounds can be used to evaluate the possible contribution of organic carbon from different sources or to trace the biological origin of molecules. The purpose of this research was to assess the contribution of sedimentary organic of origin based on the characteristics of lipid biomarkers in the Muara Angke Estuary-Jakarta Bay and Cilintang-Ujung Kulon. Single sediment sample were collected at the 10 cm deep from the top sediment. Those samples were extracted by soxhlet apparatus and fractioned prior to GC-MS analysis. All of those sediment showed different characteristics of biomarker (n-alkanes, fatty acid, sterol, n-alkanols and isoprenoid). They indicated the different of contribution of organic material inputs influenced by the activity of the upland and surrounding the estuary.

Keywords: *estuary sediment, GC-MS, lipids biomarkers***ABSTRAK**

Lipid biological marker (biomarker) sebagai senyawa organik spesifik dapat digunakan untuk menduga kontribusi karbon organik dari sumber yang berbeda atau menelusuri secara molekuler asal dari biologi tertentu. Penelitian dilaksanakan dengan tujuan mengkaji kontribusi asal bahan organik dalam sedimen berdasarkan karakteristik lipid biomarker di Estuari Muara Angke-Teluk Jakarta dan Cilintang-Ujung Kulon. Pengumpulan contoh sedimen permukaan dilakukan pada kedalaman 10 cm pada Estuari Muara Angke-Teluk Jakarta dan Cilintang-Ujung Kulon. Contoh sedimen diekstraksi dengan alat soxhlet dan difraksinasi sebelum dianalisis dengan GC-MS. Sedimen pada kedua lokasi menunjukkan perbedaan karakteristik biomarker (*n*-alkana, asam lemak, sterol, dan isoprenoid). Hal ini mengindikasikan perbedaan masukan bahan organik yang dipengaruhi oleh aktivitas dari lahan atas dan sekitar estuari.

Kata kunci: sedimen estuari, GC-MS, lipid biomarkers**I. PENDAHULUAN**

Lipid *biological marker* (biomarker) sebagai senyawa organik spesifik dapat digunakan untuk menduga atau menelusuri kontribusi karbon organik dari sumber yang berbeda menurut molekulnya. Lipid biomarker juga dapat digunakan untuk menduga kesehatan ekosistem

dan tingkat masukan dari akuatik, terestrial dan antropogenik (Parrish *et al.*, 2000). Penelitian mengenai komposisi molekuler lipid sebagai biomarker spesifik untuk organisme atau proses biogeokimia secara luas telah dilakukan di perairan lakustrin, sungai maupun pesisir dan laut baik pada kolom air dan sedimen (Simons *et al.*, 2003; Jeng and Huh, 2004; Muri *et*

al., 2004; Medeiros and Simoneit, 2008; Volkman *et al.*, 2008; Bechtel and Schubert, 2009). Secara umum, lipid biomarker pada sedimen telah digunakan untuk merekonstruksi perubahan pada masa lalu suatu ekosistem dan terkait juga dalam mempelajari produktivitas perairan (Lu and Meyers, 2009), perubahan iklim (Schulz and Zabel, 2006; Wiesenberger *et al.*, 2008), eksplorasi petroleum (Millero and Sohn, 1992; Killips and Killips, 1993), rantai makanan (Dalsgaard *et al.*, 2003; Berge and Barnathan, 2005), lingkungan dan ekologi (Parrish *et al.*, 2000; Panetta and Gélina, 2009), termasuk efek antropogenik (*environmental forensics*) (Boehm, 2006) serta siklus karbon (Panetta and Gélina, 2009).

Sungai Angke merupakan salah satu anak Sungai Ciliwung yang bermuara di bagian barat Teluk Jakarta, Indonesia. Perairan Estuari Muara Angke, Teluk Jakarta telah terindikasi sebagai perairan yang tercemar. Hal tersebut karena dipengaruhi oleh tingginya aktivitas dari daratan dan sekitar estuari, seperti lalu lintas kapal tanker pembawa minyak, nelayan, pemukiman dan industri. Di sisi lain, Sungai Cilintang yang termasuk dalam kawasan Taman Nasional Ujung kulon merupakan kawasan pelestarian alam di Indonesia yang berperan penting dalam menjaga kelestarian sumberdaya alam hayati dan keseimbangan ekosistem. Ujung Kulon kaya akan terumbu karang serta adanya padang lamun dan mangrove. Variasi lingkungan pada perairan Estuari Muara Angke dan Cilintang diduga memberikan perbedaan karakteristik komposisi bahan organik yang terdeposisi di dasar kedua perairan. Penelitian ini memberikan suatu eviden bahwa lipid biomarker sebagai salah satu alat (*tool*) yang mampu membedakan sumber bahan organik (alami dan antropogenik), dan tercemar tidaknya perairan. Disamping itu, biomarker dapat menduga proses-proses yang mengikuti bahan organik sebelum terde-

posisi dimana kajian ini masih belum banyak di Indonesia. Penelitian dilaksanakan dengan tujuan mengkaji kontribusi bahan organik asal dalam sedimen berdasarkan karakteristik lipid biomarker di Estuari Muara Angke, Teluk Jakarta dan Cilintang, Ujung Kulon. Kajian ini diharapkan memberikan informasi yang sangat penting dalam forensik lingkungan.

II. METODE PENELITIAN

2.1. Lokasi dan Waktu Penelitian

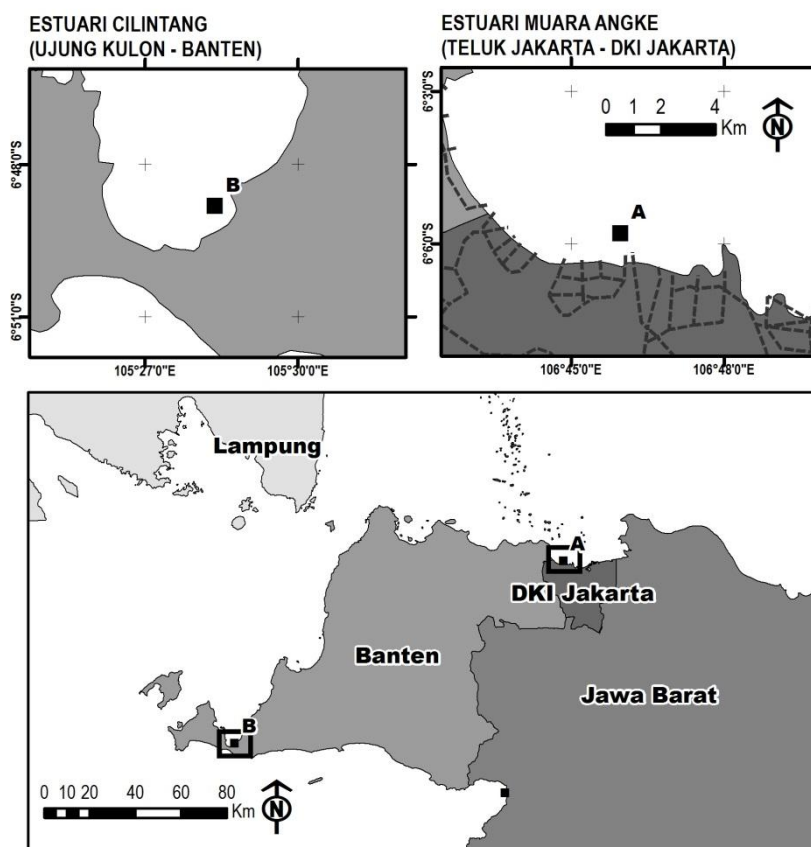
Penelitian dilaksanakan di Estuari Muara Angke-Teluk Jakarta yang berada pada 06°05'47.6"LS dan 106°45'58.9"BT dan Cilintang-Ujung Kulon yang berada pada 06°48'49.2"LS dan 105°28'22.2"BT (Gambar 1). Penelitian dilaksanakan pada bulan Juni 2010-Januari 2011.

2.2. Pengambilan dan Perlakuan Contoh Sedimen

Pengumpulan contoh sedimen dilakukan pada 1 titik untuk masing-masing Estuari Muara Angke-Teluk Jakarta dan Cilintang-Ujung Kulon. Contoh sedimen permukaan dikoleksi dengan menggunakan alat Van Veen grab (Mater *et al.*, 2004). Contoh sedimen yang telah terkumpul pada grab dilakukan subcore dengan kedalaman 10 cm, kemudian contoh sedimen dibungkus aluminium foil. Selanjutnya, disimpan dalam *cold box* yang telah diberi es batu untuk analisis lebih lanjut.

2.3. Ekstraksi dan Fraksinasi Lipid

Contoh sedimen dikeringkan dengan alat *freeze-dryer* (24 jam), kemudian dihomogenkan. Contoh sedimen yang telah dikeringkan kemudian ditimbang sebanyak 40 g. Contoh diekstraksi dengan 120 mL pelarut campuran (1:1) diklorometana (DCM) dan methanol (MeOH) dalam alat soxhlet (24 jam). Hasil dari ekstraksi diuapkan dengan *rotary evaporator* hingga tersisa ekstrak



Gambar 1. Lokasi pengambilan contoh sedimen di Estuari Muara Angke (A) dan Cilintang (B).

kurang lebih 2 mL. Ekstrak dihidrolisis dengan 6% KOH dalam MeOH (30 mL; 12 jam) (Prartono and Wolff, 1998).

Fraaksi netral didapat melalui ekstraksi dengan *n*-heksana (3x30 mL). Fraksi cair diuapkan (~0.5 mL) dan dicampur dengan akuades yang sebelumnya telah diekstraksi dengan DCM (25 mL). Campuran diasamkan hingga pH menjadi 2 (pH~2) dengan 6N HCl dan fraksi asam didapat melalui ekstraksi dengan DCM (3x30 mL). Selanjutnya, diuapkan (tanpa nitrogen) hingga diperoleh \pm 2 mL dan dimasukkan dalam gelas vial, kemudian diuapkan dengan nitrogen hingga kering. Pelarut *n*-heksana ditambahkan 0.5 mL kedalam gelas vial bila akan dianalisis dengan GC-MS. Sampel diderivatisasi melalui sililasi dengan bis-(trimetilsilil)-trifluoroacetamida (BSTFA (Sigma-Aldrich); 50 μ L; 80 $^{\circ}$ C; 10 menit)

sebelum dianalisis dengan kromatografi gas (Gas Chromatography/ GC) (Prartono and Wolff, 1998).

Fraksinasi dimulai dengan memasukkan fraksi netral ke kolom kromatografi yang telah terisi silika gel (5% dideaktivasi silika; 10 g). Berikut fraksi yang diperoleh: (I) fraksi alifatik diperoleh dengan mengelut kolom dengan 30 mL *n*-heksana, (II) fraksi aromatik diperoleh dengan mengelut campuran 30 mL dari *n*-heksana: diklorometana (90:10) diikuti oleh 20 mL campuran 50% diklorometana dalam *n*-heksana (50:50) dan (III) fraksi polar diperoleh dengan mengelut campuran 25 mL dari 25% etil asetat dalam *n*-heksana. Selanjutnya, hasil tiap fraksi diuapkan (tanpa nitrogen) hingga diperoleh \pm 2 mL dan dimasukkan dalam gelas vial. Sampel yang telah dimasukkan dalam gelas vial kemudian diuapkan

dengan nitrogen hingga kering. Pelarut *n*-heksana ditambahkan kedalam gelas vial bila akan dianalisis dengan GC-MS. Fraksi III diderivatisasi melalui sililasi (BSTFA; 50 μ L; 80 °C; 10 menit) sebelum dianalisis dengan kromatografi gas (Prartono and Wolff, 1998; Martins *et al.*, 2007).

2.4. Analisis Kromatografi Gas Spektrometri Massa

Analisis kromatografi gas-spektrometri massa (gas chromatography-mass spectrometry/ GC-MS) menggunakan kromatografi gas Shimadzu QP2010 yang dilengkapi dengan kolom silika DB-5 ms (panjang 30 m; 0.32 mm i.d./ inner diameter/diameter dalam; dan 0.25 μ m film thickness/ ketebalan lapis film) serta helium sebagai gas pendorong. Kromatografi gas menggunakan mode injeksi split dengan rasio 10:1. Suhu oven kromatografi gas diprogram dari 40 sampai 300 °C pada laju 6 °C/menit setelah satu menit dan dibiarkan konstan pada 300°C selama 20 menit. Kondisi GC-MS adalah ionisasi potensial/*electron energy* 70eV, *ion source temperature* 230°C dan *interface temperature* 250°C. *Full mass data* dicatat antara 45–600 Dalton setiap detik. Data dicatat dan diproses/ analisis dengan perangkat lunak GCMS Real Time Analysis dan GCMS Postrun Analysis.

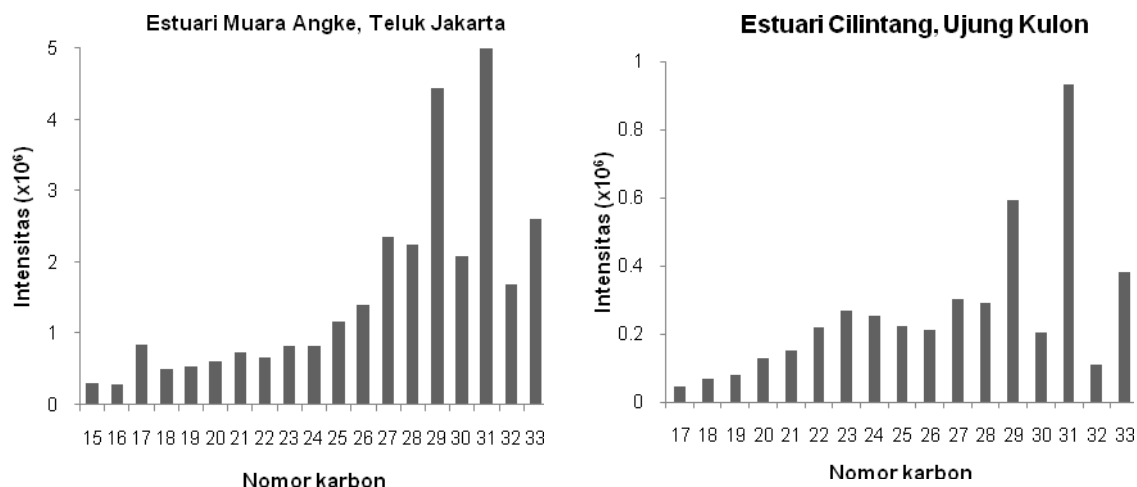
III. HASIL DAN PEMBAHASAN

3.1. Hidrokarbon Alifatik (*n*-alkana)

Karakteristik *n*-alkana yang ditemukan pada sedimen permukaan Estuari Muara Angke-Teluk Jakarta dan Cilintang Ujung Kulon berkisar antara *n*-C₁₅-*n*-C₃₃ dan *n*-C₁₇-*n*-C₃₃ (Gambar 2). Pola distribusi *n*-alkana *n*-C₁₅-*n*-C₃₃ pada sedimen permukaan Estuari Muara Angke menunjukkan pola distribusi bimodal dengan kelimpahan tertinggi (C_{max}) pada *n*-C₁₇ dan *n*-C₃₁ (Gambar 2). Pola distribusi homolog *n*-alkana antara *n*-C₁₇-*n*-C₃₃ di

Estuari Cilintang menunjukkan pola distribusi bimodal dengan C_{max} pada *n*-C₃₁ kemudian diikuti oleh *n*-C₂₃ (Gambar 2). Karakteristik karbon yang diperoleh pada kedua lokasi penelitian menunjukkan adanya masukan alami *n*-alkana berupa rantai karbon pendek ($\leq C_{20}$) dan panjang ($>n$ -C₂₀). Rantai karbon pendek ($\leq C_{20}$) mengindikasikan adanya masukan bahan organik secara alami dari organisme tingkat rendah (akuatik) yaitu alga (pelagis dan bentik), bakteri serta zooplankton (Killops and Killops, 1993). Rantai karbon $> C_{20}$ yang merupakan rantai panjang homolog, umumnya bahan organik bersumber dari komponen lilin (*waxes*) tumbuhan tingkat tinggi (alotonus) dengan nomor karbon maksimal (C_{max}) bervariasi, tergantung jenis masukan bahan organik (Prartono and Wolff, 1998; Madureira and Piccinini, 1999). Nilai TAR_{HC} *n*-alkana pada sedimen Estuari Muara Angke dan Cilintang > 1 yaitu 7.13 dan 14.55 yang menunjukkan sumber dari terestrial (alotonus) lebih dominan atau memiliki kontribusi relatif lebih besar daripada sumber dari akuatik (autotonus) sedangkan nilai TAR_{HC} <1 mengindikasikan sumber dari akuatik lebih dominan (Meyers, 1997).

Nilai *Carbon Preference Index* (CPI₁₅₋₂₁ dan CPI₂₁₋₃₁) pada sedimen permukaan Estuari Muara Angke dan Cilintang yaitu 1.39 dan 1.63 yang menunjukkan adanya dominasi nomor karbon ganjil baik pada rantai karbon pendek dan panjang dan 1.01 dan 1.63 yang menunjukkan tidak ada dominasi nomor karbon ganjil pada rantai karbon pendek sedangkan pada rantai karbon panjang menunjukkan adanya dominasi nomor karbon ganjil. Nilai CPI pada *n*-alkana >1 menunjukkan adanya dominasi nomor karbon ganjil, sedangkan nilai CPI mendekati 1 atau kurang dari 1 menunjukkan tidak adanya dominasi nomor karbon ganjil (Gogou *et al.*, 1998). Rendahnya nilai CPI atau tidak adanya nomor karbon ganjil yang mendominasi baik pada rantai



Gambar 2. Karakteristik sebaran *n*-alkana pada sedimen estuari Muara Angke (Teluk Jakarta) dan Muara Cilintang (Ujung Kulon).

karbon pendek maupun panjang dari nilai CPI sekitar atau mendekati 1 ataupun < 2 menunjukkan adanya indikasi masukan dari antropogenik atau petrogenik yaitu petroleum baik *lighter petroleum* seperti bensin (*fuel oil*) dan *heavier petroleum* seperti minyak mentah (*crude oil*) dan minyak pelumas (*lubricating oil*) (Wang and Fingas, 2003; Silva *et al.*, 2008). Rendahnya nilai CPI pada wilayah perairan yang relatif tidak tercemar (Estuari Cilintang) diduga *n*-alkana utamanya berasal mikroalga dan *recycled* materi bakteri, karena hal tersebut terdeteksi pada eksperimen kultur campuran diatom (Seki *et al.*, 2006).

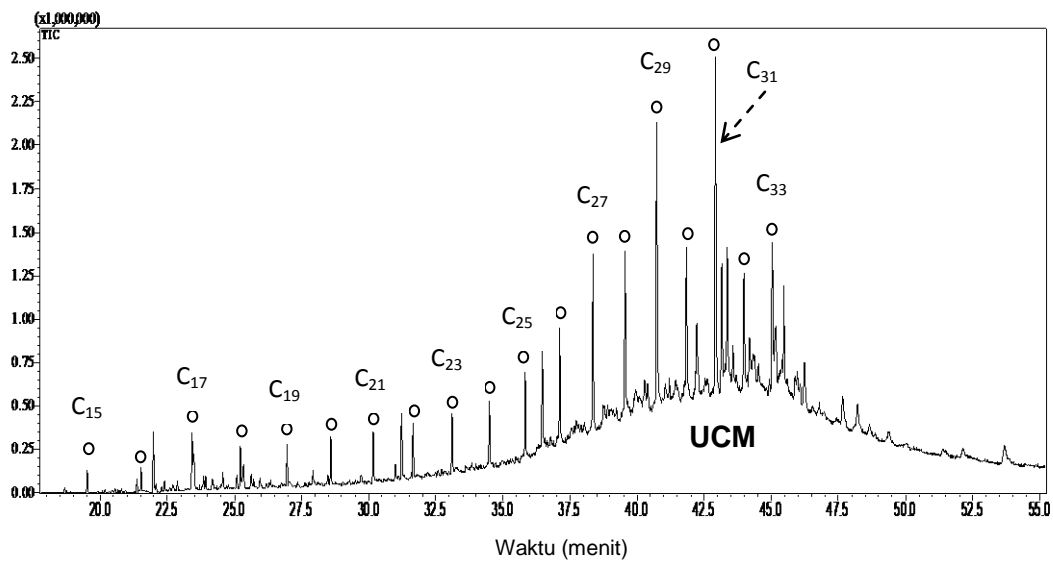
Keberadaan petrogenik hidrokarbon dapat diindikasikan dengan terdeteksinya UCM pada kromatogram yang terlihat seperti punggung bukit atau meningginya garis datar (*hump*) (Wang and Fingas, 2003). *Unresolved Complex Mixture* (UCM) merupakan fitur umum kromatogram yang berasal dari minyak mentah dan produk penyulingan seperti minyak pelumas dan khususnya dari proses perubahan di lingkungan seperti degradasi *n*-alkana oleh bakteri atau biodegradasi residu petroleum (Seki *et al.*,

2006). UCM sendiri telah terdeteksi pada lapisan sedimen permukaan Estuari Muara Angke (Gambar 3). Kondisi tersebut ditemukan juga pada lapisan sedimen permukaan pantai Sfax, Laut Mediterania dan Laut Okhotsk (Zaghdan *et al.*, 2005; Seki *et al.*, 2006).

3.2. Asam Lemak

Biomarker asam lemak saturasi atau *n*-asam alkanoat yang terdeteksi pada sedimen permukaan Estuari Muara Angke Teluk Jakarta dan Cilintang-Ujung Kulon dikarakterisasi oleh kisaran rantai karbon pendek (≤ 20) dan panjang (> 20) yaitu berkisar antara *n*-C₁₀ - *n*-C₃₂.

Nilai CPI₁₀₋₂₀ dan CPI₂₀₋₃₀ pada sedimen Estuari Muara Angkedan Cilintang > 1 yaitu 8.18 dan 5.95 dan 1.45 dan 6.15 yang menunjukkan adanya dominasi nomor karbon genap daripada ganjil (Gogou *et al.*, 1998). Pola distribusi asam lemak saturasi pada sedimen Estuari Muara Angkedan Cilintang menunjukkan pola monomodal dengan C_{max} pada *n*-C₁₆ (Gambar 4). Sumber komponen *n*-C₁₆ terdistribusi luas, utamanya berasal dari alga, tetapi ditemukan juga pada bakteri, fungi dan tumbuhan tingkat tinggi



Gambar 3. Kromatogram biomarker hidrokarbon alifatik pada sedimen permukaan Estuari Muara Angke.

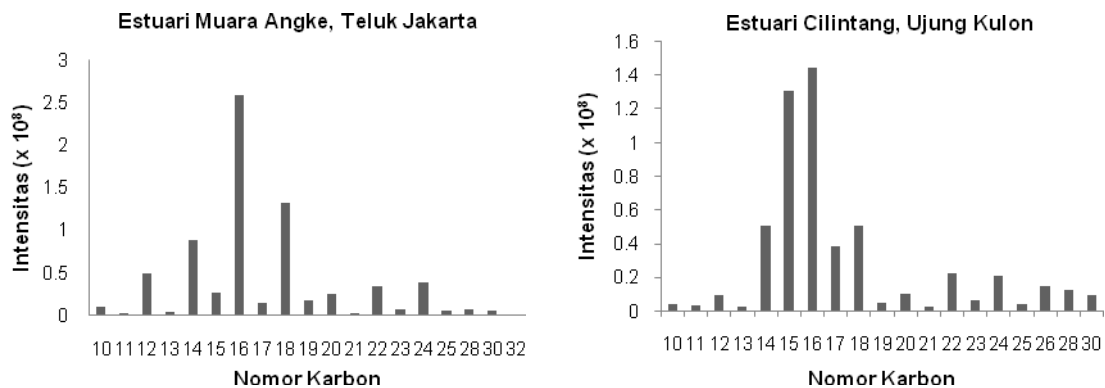
(Volkman *et al.*, 1998; Muri *et al.*, 2004). Homolog rantai karbon pendek (≤ 20) yang terdeteksi mengindikasikan masukan bahan organik dari plankton dan bakteri (Duan, 2000). Homolog rantai karbon panjang yang terdeteksi (> 20) mengindikasikan adanya masukan bahan organik dari tumbuhan tingkat tinggi (Madureira and Piccinini, 1999).

Nilai TAR_{FA} *n*-asam alkanoat pada sedimen Estuari Muara Angke dan Cilintang < 1 yaitu 0.11 dan 0.23 yang menunjukkan sumber dari akuatik (auto-tonus) lebih dominan atau memiliki kontribusi relatif lebih besar daripada sumber dari (alotonus) sedangkan nilai $TAR_{FA} > 1$ mengindikasikan sumber dari terrestrial lebih dominan (Meyers, 1997).

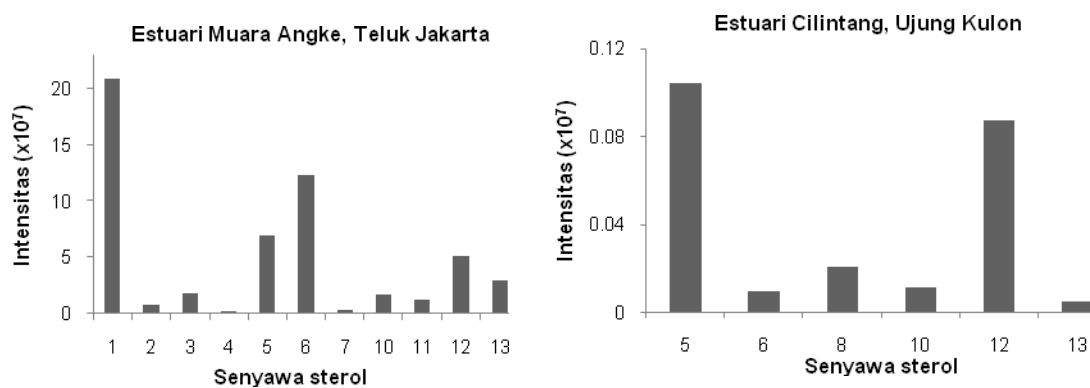
3.3. Sterol

Biomarker sterol yang terdeteksi pada sedimen permukaan Estuari Muara Angke-Teluk Jakartadan Cilintang-Ujung Kulon dikarakterisasi oleh sterol C_{27} , C_{28} dan C_{29} baik saturasi (stanol) maupun unsaturasi (stenol) (Gambar 5). Coprostanol ($C_{27}\Delta^0$) yang terdeteksi pada sedimen Estuari Muara Angke mengindikasikan adanya kontaminasi *faecal* atau

limbah buangan domestik (Grimalt and Albaiges, 1990 dalam Mudge and Ball, 2006). Epicoprostanol ($C_{27}\Delta^0$) yang terdeteksi pada sedimen Estuari Muara Angke merupakan isomer dari coprostanol atau konversi coprostanol oleh bakteri di lingkungan (Mudge and Ball, 2006). Cholestanol ($C_{27}\Delta^0$) terdeteksi pada sedimen Estuari Muara Angke. Sedimen yang terkontaminasi limbah domestik, dapat membentuk cholestanol ($C_{27}\Delta^0$) melalui transformasi diagenetik dari coprostanol ($C_{27}\Delta^0$) (Martins *et al.*, 2007). Cholesterol ($C_{27}\Delta^5$) yang terdeteksi pada sedimen Estuari Muara Angke dan Cilintang umumnya merupakan karakter dari zooplankton dan terdistribusi juga pada fitoplankton dan fauna laut (Martins *et al.*, 2007). Komponen cholesta-5,22-dien-3 β -ol/ $C_{27}\Delta^{5,22}$ yang terdeteksi pada sedimen Estuari Muara Angke bersumber dari zooplankton, alga dan tumbuhan tingkat tinggi (Yunker *et al.*, 2005). Komponen 5 α -cholest-7-en-3 β -ol ($C_{27}\Delta^7$) yang terdeteksi pada sedimen Estuari Muara Angke bersumber dari alga (fitoplankton-diatom) dan cyanobacteria (Yunker *et al.*, 2005). Komponen campesterol/24-metilcholest-5-en-3 β -ol ($C_{28}\Delta^5$)



Gambar 4. Karakteristik sebaran asam lemak saturasi (*n*-asam alkanoat) pada sedimen Estuari Muara Angke (Teluk Jakarta) dan Cilintang (ujung Kulon).



Gambar 5. Karakteristik sebaran sterol pada sedimen estuari Muara Angke (Teluk Jakarta) dan Cilintang (Ujung Kulon) (1 = Coprostanol; 2 = 5α -cholestan- 3α -ol; 3 = Epicoprostanol; 4 = Cholesta-5,22-dien- 3β -ol; 5 = Cholesterol; 6 = Cholestanol; 7 = 5α -cholest-7-en- 3β -ol; 8 = Brassicasterol; 10 = Stigmasterol; 11 = 24-etil- 5α -cholest-22-en- 3β -ol; 12 = Sitosterol; 13 = Stigmastanol).

dan brassicasterol/24-metilcholesta-5,22-dien- 3β -ol ($C_{28}\Delta^{5,22}$) yang terdeteksi pada sedimen Estuari Cilintang mengindikasikan adanya masukan bahan organik dari alga dan tumbuhan tingkat tinggi (Yunker *et al.*, 2005).

Stigmasterol ($C_{29}\Delta^{5,22}$), 24-etil- 5α -cholest-22-en- 3β -ol ($C_{29}\Delta^{22}$), sitosterol/24-etilcholest-5-en- 3β -ol ($C_{29}\Delta^5$) dan stigmastanol ($C_{29}\Delta^0$) terdeteksi pada sedimen Estuari Muara Angke dan Cilintang (kecuali $C_{29}\Delta^{22}$ tidak terdeteksi). Sterol C_{29} secara umum menandakan

adanya masukan bahan organik yang berasal dari tumbuhan tingkat tinggi pada kedua lokasi penelitian (Killops and Killops, 1993; Volkman *et al.*, 2008). Nilai rasio kolesterol ($C_{27}\Delta^5$)/sitosterol ($C_{29}\Delta^5$) pada sedimen Estuari Muara Angke dan Cilintang adalah 1.37 dan 1.19, nilai yang diperoleh >1 mengindikasikan bahwa kedua lokasi penelitian lebih didominasi oleh masukan dari autotonus atau akuatik, sedangkan nilai rasio <1 menunjukkan dominasi masukan dari alotonus atau terestrial (Mater *et al.*, 2004).

3.4. *n*-alkanol

Karakteristik biomarker *n*-alkanol pada sedimen permukaan Estuari Muara Angke, Teluk Jakarta dan Estuari Cilintang, Ujung Kulon dikarakterisasi oleh homolog nC_{10} - nC_{32} dan nC_{12} - nC_{32} (Gambar 6) dengan didominasi oleh nomor karbon genap daripada ganjil baik pada rantai karbon pendek (≤ 20) dan panjang (> 20) (Madureira and Piccinini, 1999; Lu and Meyers, 2009). Hal tersebut berdasarkan nilai CPI yang diperoleh pada kedua lokasi yaitu pada Estuari Muara Angke, Teluk Jakarta dengan nilai CPI_{10-20} dan CPI_{20-30} adalah 6.29 dan 6.03, kemudian pada Estuari Cilintang, Ujung Kulon nilai CPI_{10-20} dan CPI_{20-30} yang diperoleh yaitu 5.75 dan 13.75. Nilai $CPI > 1$ menunjukkan adanya dominasi nomor karbon genap (Gogou *et al.*, 1998). Dominasi nomor karbon genap biomarker *n*-alkanol, umum ditemukan pada sedimen perairan danau, sungai, estuari maupun laut (Prartono and Wolff, 1998; Duan, 2000; Muri *et al.*, 2004; Lu and Zhai, 2006; Medeiros and Simoneit, 2008).

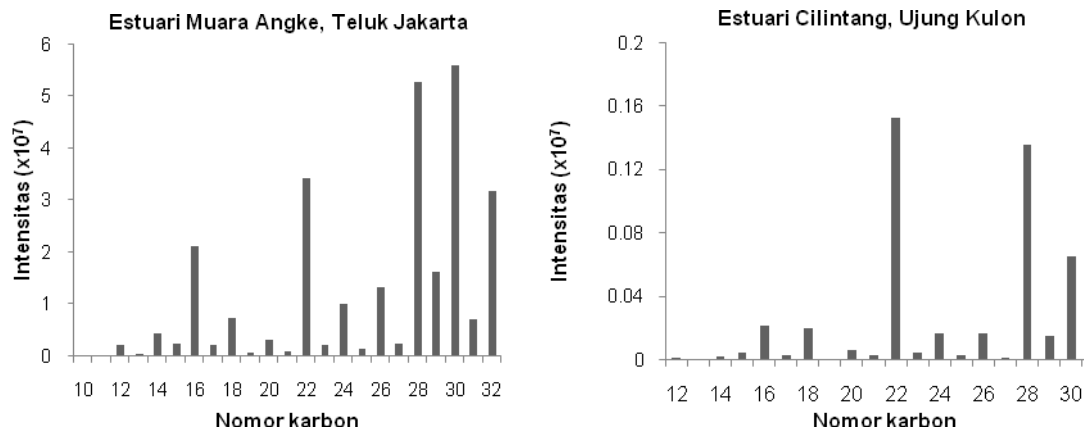
Pola distribusi nC_{10} - nC_{32} yang terdeteksi pada Estuari Muara Angke menunjukkan pola distribusi trimodal dengan C_{max} pada nC_{16} , nC_{22} dan nC_{30} sedangkan pola distribusi bimodal terlihat pada sedimen Estuari Cilintang dengan C_{max} pada nC_{22} dan nC_{28} (Gambar 6). Rantai karbon pendek (≤ 20) umumnya berasal dari organisme akuatik (Duan, 2000). Rantai karbon pendek (≤ 20) *n*-alkanol yang terdeteksi pada sedimen Estuari Muara Angke menunjukkan besarnya proporsi komponen nC_{14} , nC_{16} dan nC_{18} , terutama komponen nC_{16} (Gambar 6). Rantai karbon pendek (≤ 20) yang terdeteksi pada sedimen Estuari Cilintang, Ujung Kulon terlihat komponen nC_{16} memiliki kelimpahan terbesar. Nomor karbon nC_{14} , nC_{16} dan nC_{18} dapat bersumber dari alga dan zooplankton (Yunker *et al.*, 2005; Tolosa *et al.*, 2008). Komponen nC_{16} dapat juga berasal dari bakteri (Muri

et al., 2004). Besarnya komponen nC_{14} , nC_{16} dan nC_{18} juga terdeteksi di Laut Nansha, Cina (Duan, 2000).

Estuari Muara Angke dan Cilintang terlihat rantai karbon panjang homolog *n*-alkanol nC_{21} - nC_{32} dan nC_{21} - nC_{34} terdeteksi (Gambar 6). Rantai karbon $> nC_{20}$ umumnya mengindikasikan adanya masukan bahan organik dari komponen lilin (*waxes*) tumbuhan tingkat tinggi dari terestrial, namun ada juga yang berasal dari akuatik (Madureira and Piccinini, 1999; Duan, 2000; Yunker *et al.*, 2005; Bechtel and Schubert, 2009). Besarnya proporsi komponen nC_{22} dan nC_{30} yang terdeteksi di Estuari Muara Angke dan Cilintang mengindikasikan bahwa masukan bahan organik dari tumbuhan tingkat tinggi relatif besar. Sumber nC_{22} yang terdeteksi dapat berasal dari tumbuhan terestrial ataupun bakteri (Ho and Meyers, 1994). Komponen nC_{22} atau nC_{24} juga dapat berasal dari biota akuatik makrophyta (Lu and Zhai, 2006; Bechtel and Schubert, 2009).

Komponen nC_{26} dan nC_{28} utamanya berasal dari tumbuhan terestrial (Muri *et al.*, 2004; Lu and Zhai, 2006). Dominannya komponen nC_{22} yang diperoleh juga ditemukan pada sedimen Estuari Changjiang (Sungai Yangtze), Cina (Lu and Zhai, 2006). Pada Estuari Muara Angke dan Cilintang diduga mangrove yang berada di wilayah pesisir Teluk Jakarta dan Ujung Kulon juga memberikan kontribusi bahan organik selain tumbuhan tinggi yang berasal dari lahan atas.

Nilai TAR_{OH} yang diperoleh pada Estuari Muara Angke dan Cilintang > 1 yaitu 2.72 dan 6.90, hal ini menunjukkan bahwa berdasarkan biomarker *n*-alkanol sedimen Estuari Muara Angke dan Cilintang lebih didominasi masukan atau kontribusi relatif lebih besar dari terestrial daripada sumber dari akuatik (Meyers, 1997). Tingginya kontribusi relatif bahan organik terestrial di Estuari Muara Angke



Gambar 6. Karakteristik sebaran *n*-alkanol pada sedimen estuari Muara Angke (Teluk Jakarta) dan Cilintang (Ujung Kulon).

Cilintang diduga berasal dari tumbuhan tingkat tinggi pada lahan atas dan sekitar estuari.

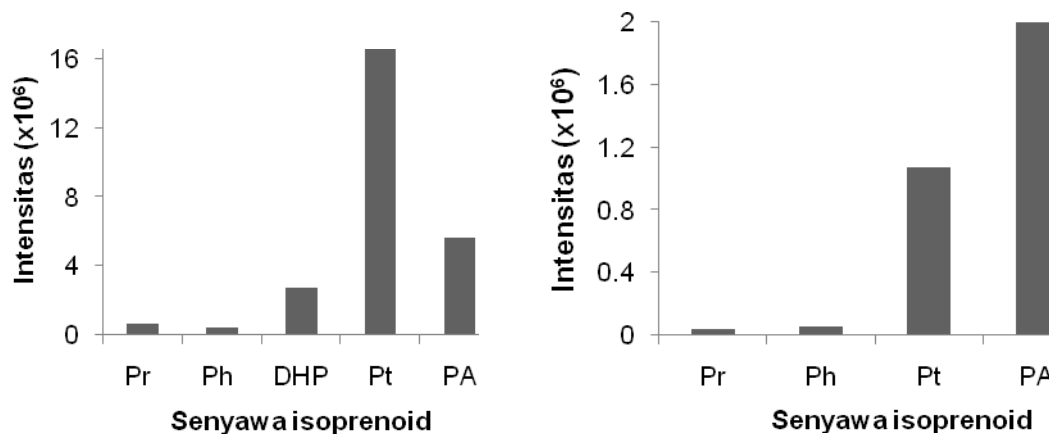
3.5. Isoprenoid

Biomarker isoprenoid yang terdeteksi pada sedimen Estuari Muara Angke, Teluk Jakarta dikarakterisasi oleh phytol, dihidrophytol, asam phytanoat, pristana dan phytana (Gambar 7). Pada sedimen Estuari Cilintang, Ujung Kulon isoprenoid dikarakterisasi oleh pristana, phytana, phytol dan asam phytanoat (Gambar 7). Phytol merupakan isoprenoid yang dominan (memiliki kelimpahan tertinggi) terdeteksi pada sedimen Estuari Muara Angke (Gambar 7). Tingginya kelimpahan phytol juga ditemukan pada padatan tersuspensi dan sedimen bagian timur Laut Cina Selatan (Jeng and Huh, 2004). Phytol yang terdeteksi berasal dari klorofil seperti dari fitoplankton dan tumbuhan tingkat tinggi (Prartono and Wolff, 1998; Yunker *et al.*, 2005; Bechtel and Schubert, 2009).

Dihidrophytol atau 3,7,11,15 tetrametil heksadekanol (DHP) dan asam phytanoat atau 3,7,11,15-tetrametil-asam heksadekanoat merupakan produk diagenetik phytol melalui proses biologi atau mikroba. Senyawa DHP dan asam phytanoat terjadi pada suasana reduksi

(anoksik) sehingga dapat digunakan sebagai tanda kondisi anoksik pada tahap diagenesis awal (Prartono and Wolff, 1998). Terdeteksinya dihidrophytol dan asam phytanoat pada Estuari Muara Angke mengindikasikan pernah terjadi kondisi reduksi (anoksik) pada sedimen Estuari Muara Angke. Pada Estuari Cilintang juga terdeteksi asam phytanoat, diduga kehadirannya mengindikasikan pernah terjadi kondisi reduksi (anoksik) pada sedimen Estuari Cilintang.

Pristana dan phytana telah terdeteksi pada sedimen Estuari Muara Angke. Pristana dan phytana merupakan senyawa hidrokarbon isoprenoid yang paling melimpah pada minyak mentah (Wang *et al.*, 2006). Pristana dapat juga bersumber dari zooplankton (Blumer *et al.*, 1963 dalam Medeiros *et al.*, 2005). Pristana telah diidentifikasi sebagai produk dari klorofil-a melalui proses pencernaan kopepoda (Blumer *et al.*, 1971 dalam Prartono and Wolff, 1998). Pristana dan phytana juga ditemukan pada jaringan tumbuhan vascular (*Picea glauca*) (Meyer *et al.*, 1995 dalam Prartono and Wolff, 1998). Terdeteksinya UCM pada sedimen permukaan Estuari Muara Angke yang merupakan karakteristik dari petroleum, menunjukkan pristana dan phytana utamanya berasal



Gambar 7. Karakteristik sebaran isoprenoid pada sedimen Estuari Muara Angke (Pr = Pristana, Ph = Phytana, DHP = Dihidrophytol; Pt = Phytol, PA = Asam phytanoat).

dari antropogenik (Prartono and Wolff, 1998; Gogou *et al.*, 2000; Zaghdan *et al.*, 2005; Boehm, 2006; Mille *et al.*, 2006; Gao *et al.*, 2007; Gao and Chen, 2008). Pristana dan phytana juga terdeteksi pada Estuari Cilintang. Tidak terdeteksinya UCM pada sedimen Estuari Cilintang yang merupakan karakteristik dari petroleum, diduga pristana dan phytana pada sedimen Estuari Cilintang utamanya berasal dari zooplankton maupun tumbuhan tingkat tinggi (Prartono and Wolff, 1998; Gogou *et al.*, 2000; Zaghdan *et al.*, 2005; Mille *et al.*, 2006; Gao *et al.*, 2007; Gao and Chen, 2008).

IV. KESIMPULAN

Biomarker hidrokarbon alifatik dan sterol pada sedimen Estuari Muara Angke menunjukkan adanya masukan bahan organik dari sumber alami (akuatik dan terestrial) dan antropogenik (seperti UCM dan coprostanol). Sedangkan, hidrokarbon alifatik dan sterol pada sedimen Estuari Cilintang sumber bahan organik hanya berasal dari sumber alami. Biomarker asam lemak dan *n*-alkanol pada Estuari Muara Angke dan Cilintang menunjukkan masukan bahan organik berasal dari sumber alami yaitu akuatik

dan terestrial. Biomarker isoprenoid pada sedimen Estuari Muara Angke mengindikasikan adanya masukan bahan organik antropogenik phytana dan pristana yang berasal dari minyak. Dihidrophytol dan asam phytanoat yang terdeteksi mengindikasikan pernah terjadi kondisi reduksi (anoksik) pada sedimen Estuari Muara Angke. Pada Estuari Cilintang, isoprenoid phytana dan pristana juga terdeteksi dengan dugaan utamanya berasal dari zooplankton maupun tumbuhan tingkat tinggi. Pada Estuari Cilintang juga terdeteksi asam phytanoat, diduga kehadirannya mengindikasikan pernah terjadi kondisi reduksi (anoksik) pada sedimen Estuari Cilintang. Sedimen di Estuari Muara Angke, Teluk Jakarta dan Cilintang, Ujung Kulon berdasarkan karakteristik lipid biomarker, terlihat adanya perbedaan nilai intensitas. Pada sedimen Estuari Muara Angke nilai intensitas atau kelimpahannya lebih tinggi daripada sedimen Estuari Cilintang. Adanya indikasi tersebut karena perbedaan kontribusi masukan bahan organik yang dipengaruhi oleh aktivitas dari daratan dan sekitar estuari, seperti lalu lintas kapal tanker pembawa minyak, nelayan, domestik dan industri.

DAFTAR PUSTAKA

- Bechtel, A. and Schubert, C.J. 2009. Biogeochemistry of particulate organic matter from lakes of different trophic levels in Switzerland. *Organic Geochemistry*, 40(4):441-454.
- Berge, J.P. and Barnathan, G. 2005. Fatty acids from lipids of marine organisms: molecular biodiversity, roles as biomarkers, biologically active compounds and economical aspects. *In*: Scheper, T. (ed.). *Advances in biochemical engineering/biotechnology*. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg. 49-125p.
- Boehm, P.D. 2006. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). *In*: Morrison, R.D. and B.L. Murphy (eds.). *Environmental Forensics*. London: Academic Press. 313-337pp.
- Dalsgaard, J., M.S. John, G. Kattner, D.M. Navarra, and W. Hagen. 2003. Fatty acid trophic markers in the pelagic marine environment. *In*: Southward et al. (eds.). *Advances in Marine Biology Volume 46*. London: Academic Press. 225-340pp.
- Duan, Y. 2000. Organic geochemistry of recent marine sediments from the Nansha Sea, China. *Organic Geochemistry*, 31(2-3):159-167.
- Gao, X., S. Chen, X. Xie, A. Long, and F. Ma, 2007. Non-aromatic hydrocarbons in surface sediment near the pearl river estuary in the South China Sea. *Environmental Pollution*, 148(1):40-47.
- Gao, X. and Chen, S. 2008. Petroleum pollution in surface sediment of day Bay, South China, revealed by chemical finger printing of aliphatic and alicyclic hydrocarbons. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 80(1):95-102.
- Gogou, A.I., M. Apostolaki, and E.G. Stephanou, 1998. Determination of organic molecular markers in marine aerosols and sediments: one-step flash chromatography compound class fractionation and capillary gas chromatographic analysis. *J. of Chromatography A*, 799(1-2):215-231.
- Gogou, A., I. Bouloubassi, and E.G. Stephanou. 2000. Marine organic geochemistry of the Eastern Mediterranean: 1. Aliphatic and polyaromatic hydrocarbons in Cretan Sea surficial sediments. *Marine Chemistry*, 68(4):265-282.
- Ho, E.S. and P.A. Meyers. 1994. Variability of early diagenesis in lake sediment: evidence from the sedimentary geolipid record in an isolated tarn. *Chemical Geology*, 112(3-4):309-324.
- Jeng, W.L. and C.A. Huh. 2004. Lipid in suspended matter and sediments from the East China Sea Shelf. *Organic Geochemistry*, 35(5):647-660.
- Killops, S.D. and V.J. Killops. 1993. *An Introduction to organic geochemistry*. London: Longman Group UK Ltd. 265p.
- Lu, Y. and P.A. Meyers. 2009. Sediment lipid biomarkers as recorders of the contamination and cultural eutrophication of lake erie, 1909-2003. *Organic Geochemistry*, 40(8):912-921.
- Lu, X. and S. Zhai. 2006. Distributions and sources of organic biomarkers in surface sediments from the Changjiang (Yangtze River) Estuary, China. *Continental Shelf Research*, 26(1):1-14.
- Madureira, L.A.S. and A. Piccinini. 1999. Lipids as indicators of paleoclimatic changes, II: terrestrial

- biomarkers. *Revista Brasileira de Oceanografia (Brazilian J. of Oceanography)*, 47(2):115-125.
- Martins, C.D.C., G. Fillmann, and R.C. Montone. 2007. Natural and anthropogenic sterols inputs in surface sediments of Patos Lagoon, Brazil. *J. of the Brazilian Chemical Society*, 18(1):106-115.
- Mater, L., M.R. Alexandre, F.A. Hansel, and L.A.S. Madureira. 2004. Assessment of lipid compounds and phosphorus in mangrove sediment of Santa Catarina Island, SC, Brazil. *J. of the Brazilian Chemical Society*, 15(5):725-734.
- Medeiros, P.M., M.C. Bicego, R.M. Castela, C.D. Rosso, G. Fillmann, and A.J. Zamboni. 2005. Natural and anthropogenic hydrocarbon inputs to sediments of Patos Lagoon Estuary, Brazil. *Environmental International*, 31(1):77-87.
- Medeiros, P.M. and B.R.T. Simoneit. 2008. Multi-biomarker characterization of sedimentary organic carbon in small rivers draining the Northwestern United States. *Organic Geochemistry*, 39(1):52-74.
- Meyers, P.A. 1997. Organic geochemical proxies of paleoceanographic, paleolimnologic and paleoclimatic processes. *Organic Geochemistry*, 27(5-6):213-250.
- Millero, F.J. and M.L. Sohn. 1992. Chemical oceanography. Boca Raton, Florida : CRC Press. 531p.
- Mille, G., M. Guiliano, L. Asia, L. Malleret, and Jalaluddin. 2006. Source of hydrocarbons in sediments of the Bay of fort de France (Martinique). *J. of. Chemosphere*, 64(7):1062-1073.
- Mudge, S.M. and A.S. Ball. 2006. Sewage. In: Morrison, R.D. and B.L. Murphy (ed.). *Environmental Forensics*. London: Academic Press. 35-53pp.
- Muri, G., S.G. Wakeham, T.K. Peasa, and J. Faganeli. 2004. Evaluation of lipid biomarkers as indicators of changes in organic matter delivery to sediment from lake Planina, a Remote Mountain Lake in NW Slovenia. *Organic Geochemistry*, 35(10):1083-1093.
- Panetta, R.J. and Y. Gélina. 2009. Expressing biomarker data in stoichiometric terms: shifts in distribution and biogeochemical interpretation. *Limnology and Oceanography: Methods*, 7:269-276.
- Parrish, C.C., T.A. Abrajano, S.M. Budge, R.J. Helleur, E.D. Hudson, K. Pulchan, and C. Ramos. 2000. Lipid and phenolic biomarkers in Marine Ecosystem: analysis and applications. In: Wangersky, P.J. (ed.). *The Handbook of Environmental Chemistry*. 5th edition. Marine Chemistry. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg. 193-223pp.
- Pratono, T. and G.A. Wolff. 1998. Organic geochemistry of lacustrine sediment: a record of the changing trophic status of Rostherne Mere, U.K. *Organic Geochemistry*, 28 (11):729-747.
- Schulz, H.D., and M. Zabel. 2006. Marine geochemistry: 2nd revised, updated and extended edition. Germany: Springer-Verlag Berlin Heidelberg. 574p.
- Seki, O., C. Yoshikawa, T. Nakatsuka, K. Kawamura, and M. Wakatsuchi. 2006. Fluxes, source and transport of organic matter in the Western Sea of Okhotsk: stable carbon isotopic ratios of *n*-alkanes and total organic carbon. *Deep Sea Research Part 1: Oceanographic Research Papers*, 53(2):253-270.

- Silva, L.S.V.da., E.L. Piovano, D.D.A. Azevedo, and F.R.D.A. Neto. 2008. Quantitative evaluation of sedimentary organic matter from Laguna Mar Chiquita, Argentina. *Organic Geochemistry*, 39(4):450-464.
 - Simons, D.J.H., F. Kenig, and C.J.S. Adams. 2003. An organic geochemical study of cenomanian-turonian sediment from the western interior seaway, Canada. *Organic Geochemistry*, 34(8): 1177–1198.
 - Tolosa, I., J.C. Miquel, B. Gasser, P. Raimbault, C. Goyet, and H. Claustre. 2008. Distribution of lipid biomarkers and carbon isotope fractionation in contrasting trophic environments of the South East Pacific. *Biogeosciences*, 5(3): 949-968.
 - Volkman, J.K., S.M. Barrett, S.I. Blackburn, M.P. Mansour, E.L. Sikes, and F. Gelin. 1998. Microalgal biomarkers: a review of recent research developments. *Organic Geochemistry*, 29(5-7): 1163-1179.
 - Volkman, J.K., A.T. Revill, D.G. Holdsworth, D. Fredericks. 2008. Organic matter sources in an enclosed coastal inlet assessed using lipid biomarkers and stable isotopes. *Organic Geochemistry*, 39(6):689-710.
 - Wang, Z. And M.F. Fingas. 2003. Development of oil hydrocarbon finger printing and identification techniques. *Marine Pollution Bulletin*, 47(9-12):423–452.
 - Wang, Z., M. Fingas, C. Yang, and J.H. Christensen. 2006. Crude oil and refined product finger printing: principles. *Dalam: Morrison RD, Murphy BL, editor. Environmental Forensics*. London: Academic Press. Hlm.: 339-407.
 - Wiesenberg, G.L.B., M.W.I. Schmidt, and L. Schwark. 2008. Plant and soil lipid modifications under elevated atmospheric CO₂ conditions: i. lipid distribution patterns. *Organic Geochemistry*, 39(1):91-102.
 - Yunker, M.B., Belicka, L.L., Harvey, H.R., and R.W. Macdonald. 2005. Tracing the inputs and fate of Marine and terrigenous organic matter in Arctic Ocean sediments : a multivariate analysis of lipid biomarkers. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 52(24-26):3478-3508.
 - Zaghdan, H., M. Kallel, A. Louati, B. Elleuch, J. Oudot, and A. Saliot. 2005. Hydrocarbon in surface sediment from the Sfax Coastal Zone, (Tunisia) Mediterranean Sea. *Marine Pollution Bulletin*, 50(11):1287-1294.
- Diterima* : 21 Agustus 2014
Direview : 20 November 2014
Disetujui : 14 Desember 2014

